

**(54) OXIDIZATION CATALYST AND EPOXIDATION METHOD**

(11) 5-237392 (A) (43) 17.9.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-72175 (22) 24.2.1992  
 (71) TOSOH CORP (72) SATOSHI TESHIGAHARA(1)  
 (51) Int. Cl. B01J31 12,C07D301 12,C07D303 02 C07B61 00

**PURPOSE:** To epoxidize olefins in high selectivity and high conversion ratio by using hydrogen peroxide as an oxidization agent and using a compd. consisting of tungstic acid, phosphoric acid and cation of onium salt as a catalyst in the presence of a water-insoluble solvent.

**CONSTITUTION:** A catalyst expressed by formula  $Q_1PW_2O_x$  is used for oxidization reaction using hydrogen peroxide as an oxidization agent. In formula,  $Q$  is cation species expressed by  $R_1R_2R_3R_4M^+$  wherein  $R_1-R_4$  are independently alkyl groups of 1-30 carbon number and one of them may be H, and further,  $R_1R_2$  may form a ring with adjacent groups.  $M$  is N or P. This catalyst is used for epoxidation of olefins by using hydrogen peroxide as an oxidization agent in the presence of a water-insoluble solvent (e.g. benzene).

**(54) FIXED Rh CLUSTER COMPLEX CATALYST AND ITS PRODUCTION**

(11) 5-237393 (A) (43) 17.9.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-36254 (22) 24.2.1992  
 (71) ARAKAWA CHEM IND CO LTD (72) TAKUMI OKAZAKI(2)  
 (51) Int. Cl. B01J31/20/C07B61.00,C07C47.02

**PURPOSE:** To produce a catalyst useful for reaction in heterogeneous system which is practically important by producing ether linkage of phosphine on a silica carrier and then chemically fixing a Rh cluster complex to the phosphine position.

**CONSTITUTION:** A silica carrier is impregnated with phosphine (e.g. tris(hydroxymethyl)phosphine) in the presence of an org. solvent (e.g. ethanol) and heated to produce ether linkage of phosphine. Then a Rh cluster complex (e.g.  $Rh_4(CO)_12$ ) is fixed to the phosphine position in the presence of a solvent (e.g. hexane anhydride) which can dissolve the complex. The amt. of phosphine deposited is 0.5-40wt.% to the whole weight of the catalyst and the amt. of Rh cluster complex deposited is 0.03-40wt.% calculated as metal weight to the whole weight of the catalyst. This catalyst is useful as a catalyst for reaction in heterogeneous system which is practically important.

**(54) FIXED Pt CLUSTER COMPLEX CATALYST AND ITS PRODUCTION**

(11) 5-237394 (A) (43) 17.9.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-39312 (22) 26.2.1992  
 (71) ARAKAWA CHEM IND CO LTD (72) TAKUMI OKAZAKI(2)  
 (51) Int. Cl. B01J31-24,C01B3.16,C01B4.00,C07B35 02,C07C5 03,C07C9 06

**PURPOSE:** To produce a catalyst useful for reaction in heterogeneous system which is practically important by producing ether linkage of phosphine on a silica carrier and then chemically fixing a Pt cluster complex to the phosphine position.

**CONSTITUTION:** A silica carrier is impregnated with phosphine (e.g. tris(hydroxymethyl)phosphine) in the presence of an org. solvent (e.g. ethanol) and heated to produce ether bonds of phosphine. Then a Pt cluster complex (e.g.  $N(C_2H_5)_4]_2(Pt_{12}(CO)_{24})$ ) is fixed to the phosphine position in the presence of a solvent (e.g. tetrahydrofuran) which can dissolve the complex. The amt. of phosphine deposited is 0.5-40wt.% to the whole weight of the catalyst and the amt. of the Pt cluster complex deposited is 0.03-40wt.% calculated as metal weight to the whole weight of the catalyst. This catalyst is useful as a catalyst for reaction in heterogeneous system which is practically important.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-237394

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 31/24	Z	7821-4G		
C 01 B 3/16		9041-4G		
	4/00	D 9041-4G		
C 07 B 35/02		7419-4H		
C 07 C 5/03		9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数7(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-39312

(71)出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

(22)出願日 平成4年(1992)2月26日

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年9月2日  
社団法人日本化学会発行の「第68回触媒討論会(A)講  
演予稿集」に発表

(72)発明者 岡崎 巧

大阪府大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号

荒川化学工業株式会社研究所内

(72)発明者 紫藤 貴文

北海道札幌市北区北8条西6丁目2-6

シャンポール札幌601号室

(72)発明者 市川 勝

北海道札幌市西区八軒3条西4丁目4-22

-22

(74)代理人 弁理士 掛樋 悠路 (外4名)

(54)【発明の名称】 固定化Ptクラスター錯体触媒及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】シリカ担体がホスフィンによりエーテル結合を介して修飾され、且つ該ホスフィン部位にPtクラスター錯体が化学的に固定化されてなることを特徴とする固定化Ptクラスター錯体触媒、及びその製造方法。

【効果】ホスフィンを介してPtクラスター錯体をシリカ担体上に化学的に固定化してなる固定化Ptクラスター錯体触媒及びその製造方法が提供される。当該触媒は、Ptクラスター錯体本来の構造ひいては高活性能を保持したまま担体に化学的に固定化されているため、実用上重要な不均一系反応の触媒として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカ担体がホスフィンによりエーテル結合を介して修飾され、且つ該ホスフィン部位にPtクラスター錯体が化学的に固定化されてなることを特徴とする固定化Ptクラスター錯体触媒。

【請求項2】前記ホスフィンが、その分子内に少なくとも1個の水酸基を有するホスフィンである請求項1記載の触媒。

【請求項3】前記ホスフィンが、トリクロロヒドロキシホスフィンである請求項2記載の触媒。

【請求項4】前記Ptクラスター錯体が、 $[N(C_2H_5)_3]_n[PtCl_6(CO)]_m$ である請求項1記載の触媒。

【請求項5】前記ホスフィンの担持量が触媒の全重量に対し0.15～4.0重量%であり、且つPtクラスター錯体の担持量が触媒の全重量に対し金属重量に換算して0.03～4.0重量%である請求項1記載の触媒。

【請求項6】シリカ担体上にホスフィンをエーテル結合させ、次いで該ホスフィン部位にPtクラスター錯体を化学的に固定化することを特徴とする固定化Ptクラスター錯体触媒の製造方法。

【請求項7】シリカ担体上にホスフィンを有機溶媒存在下に含浸させた後に加熱処理してシリカ担体上にホスフィンをエーテル結合させ、次いでPtクラスター錯体を該錯体を溶解しうる溶媒の存在下に該ホスフィン部位と化学的に固定化せしめる請求項6記載の触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な固定化Ptクラスター錯体触媒及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】金属錯体を用いた均一系触媒反応では、作用機構の解明、触媒反応のデザインを比較的容易に行うことができ、更にはその低温における高活性・高選択性等という特徴を生かした不斉合成にみられるように、高度な反応設計が可能となる等の利点がある。該利点を有効利用した均一系触媒工業プロセスがすでに幾つも工業化されている。

【0003】しかし、均一系反応であるため、触媒、生成物、未反応原料相互の分離が困難であること、熱的には必ずしも安定でないこと、酸素・湿気等に敏感であり、触媒寿命が固体触媒より短いこと等、プロセス操業上の不利がある。

【0004】これらの問題点、特に触媒分離の困難さを克服するため、無機固体、有機高分子等に金属錯体触媒を担持・固定化して均一系触媒とすることにより、触媒活性を有効に発現するとともに触媒の分離回収効率を高める試みがこれまでなされてきた。一般的には、金属錯体の固定化担持り方法として下記方法が採用されて

## とき

【0005】(1) 金属酸化物表面の水酸基(-OH、-O-H)、ルイス酸(M<sup>+</sup>)、塩基点(O<sup>-</sup>、O)等と金属錯体や配位子との表面反応を利用した金属-担体直接結合により固定化する方法。

【0006】(2) サライト等の「分子篩」の細孔内に金属錯体を合成、捕捉する方法。

【0007】(3) アミノ基、ホスフィン基等で修飾した有機高分子に、配位子交換反応や直接反応により固定化する方法。

【0008】これら3方法によって、金属錯体をそれぞれの担体に固定化できることは明らかであるが、いずれの方法も未だ問題点を有している。即ち、上記(1)及び(2)の方法では、固定化時に、無機担体の表面反応基の作用により金属錯体の構造変化(異性化、分解等)が起り、金属錯体固有の構造を保持したまま固定化することははなはだ困難である。また、(3)の方法では、担体が有機化合物であるために、固定化触媒自体が熱によって変化したり、溶媒に溶解する問題があり、実用上、触媒の使用条件に大きな制限があった。殊に、上記公知の固定化方法を金属クラスター錯体に適用した場合には、その有効な構造中心ひいては高活性能を保持したまま固定化することが困難であった。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、上記従来方法で得られる固定化金属錯体触媒が有する課題を解決し得る新規な固定化金属クラスター錯体触媒を提供することにある。即ち、種々の触媒反応に際して高性能・高効率なPtクラスター錯体触媒を、該錯体本来の構造及び触媒性能を充分に保持したままシリカの無機担体上に固定化した固定化金属クラスター錯体触媒を提供することにある。

【0010】本発明者は、有機金属錯体の一種であるPtクラスター錯体触媒を固定化するに当たり、上記従来技術の課題に鑑み金属錯体の固定化法につき鋭意研究した。その結果、驚くべきことにシリカ担体に固定化することにより、前記課題を悉く解決し得る固体触媒(不均一系触媒)を取得し得るという新たな知見を得た。本発明は、かかる新知見に基づき完成されたものである。

【0011】即ち本発明は、シリカ担体がホスフィンによりエーテル結合を介して修飾され、且つ該ホスフィン部位にPtクラスター錯体が化学的に固定化されてなることを特徴とする固定化Ptクラスター錯体触媒に係る。

【0012】更に本発明は、シリカ担体上にホスフィンをエーテル結合させ、次いで該ホスフィン部位にPtクラスター錯体を化学的に固定化することを特徴とする固定化Ptクラスター錯体触媒の製造方法に係る。

【0013】本発明で使用されるシリカとしては、特に

限はされないが、触媒性能面から見てその表面積及び細孔容積が大きいことが好ましい。担体の形状は、粉末、ペレット、球状、押出成型品等の通常のものでよい。担体の大きさも約1.0 μmから6 mm程度のものが好適であるが、特に制限されるものではない。この担体シリカはホスファントリル修飾するに先立ち、シリカ表面に吸着している水や吸着ガスを除くために加熱排気処理することが望ましい。該加熱温度は、特に制限されないが、一般的には約100°Cから約800°Cを間とされる。100°Cより低すぎると脱水が不十分となる傾向にあり、又800°Cより高すぎるシリカ表面の水酸基量が減少し引き続くホスファントリル修飾反応に障害となる傾向にあるので、いずれも好ましくない。なお、一般的には、200°C以上の加熱によって、シリカに物理的に吸着した水はほとんど除去できるとされている。

【0014】本発明で使用されるホスファントリルは、特に限定されないが、シリカ表面をエーテル結合により修飾し得るものであることが必要である。より具体的には、シリカ表面の水酸基との間に脱水縮合反応によりエーテル結合を生成して固定化される観点から、ホスファントリル分子中に少なくとも1個の水酸基を有することが必要である。かかるホスファントリルの具体例としては、例えばトリス(ヒドロキシメチル)ホスファントリル〔P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>〕、以下THPといふ)、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファントリル〔P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>〕等が挙げられる。

【0015】シリカに対するホスファントリルの添加量も、特に限定されないが、通常は触媒の全重量に対して約0.5~4.0重量%程度、好ましくは約2~2.0重量%となる。0.5重量%未満ではホスファントリルの添加効果が充分に発現しないので好ましくない。即ち、後述するPtクラスター錯体が直接的に担体シリカ表面と反応し、クラスター構造が変化し易くなるため好ましくない。また、4.0重量%を越えると、ホスファントリルとシリカ表面との反応が不十分となり、ホスファントリルの固定化が完結しない場合があるくて好ましくない。

【0016】ホスファントリルシリカ表面への固定化反応は、シリカ担体上にホスファントリルを有機溶媒存在下に含浸させた後に加熱処理してシリカ担体上にホスファントリル結合させることにより、行うことができる。より具体的には、ホスファントリルを無水の有機溶媒に溶解し、シリカと共に室温で搅拌して後溶媒を留去してホスファントリルを含浸担持させ、更に通常加熱排気処理して、シリカ表面の水酸基とホスファントリルの水酸基とを脱水縮合反応させてエーテル結合を形成することによって、好適に達成される。使用的有機溶媒としては、水酸基を有するホスファントリルを溶解すること及びシリカ表面水酸基と反応しないことの2要件を満足するものであり、例えばタリル、アセトアセトアル、イソアセトアセトアル等の無水のものが

好適である。なお、水が混入した有機溶媒を使用した場合には、水が混入されより先にシリカ表面水酸基と反応し、ホスファントリルのシリカ表面水酸基との脱水縮合反応が実質的に阻害され固定化が十分に達成されない。また、該固定化反応に際しては、水酸基を有するホスファントリルが一般に吸湿性が高いため、十分に乾燥した空気又は窒素等の不活性ガス中で取扱うことが望ましい。

【0017】上記固定化反応において、加熱処理を施す理由は、シリカ表面の水酸基とホスファントリルの水酸基との脱水縮合反応を進行させると共に、反応生成水を水分子留去して化学平衡的に反応を促進でき、且つ生成水のシリカ表面への吸着を防止できるためである。ここで、加熱温度は、通常200°C以下程度が好ましく、70~150°C程度がより好ましい。200°Cを越えて加熱すればホスファントリルの分解が起り始める傾向にあるからである。加熱処理時間については、特に限定されるものではないが、シリカ表面水酸基とホスファントリルの水酸基の反応が終結するに足る時間とするのが良く、通常1~5時間程度とするのが適当である。該反応の終点はIRスペクトルにより決定できる。即ち、ホスファントリルを有機溶媒中でシリカと共に室温で搅拌した後溶媒を留去したものでは、ホスファントリルに存在する水酸基の伸縮振動吸収が3000~3800cm<sup>-1</sup>に大きく観測されるが、加熱処理により水酸基間の脱水縮合反応が進行しての吸収強度が減少するからであり、反応終点はこのIR吸収の変化が無くなれた時点として容易に認識できる。

【0018】この固定化反応により、シリカ担体がホスファントリルによりエーテル結合を介して修飾されている、ホスファントリルシリカが調製される。

【0019】本発明触媒は、上記で得たホスファントリルシリカの該ホスファントリル部位にPtクラスター錯体が化学的に固定化されてなるものである。ここで、化学的に固定化とは、Ptクラスター錯体の配位子であるCOとホスファントリルシリカ上のP原子との配位子交換反応によって、Ptクラスター錯体と該P原子との間に化学的な配位結合が生成していることを意味する。

【0020】本発明の触媒の製造において使用されるPtクラスター錯体としては、特に限定されないが、例えればK<sub>3</sub>[Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]、[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]、[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][Pt<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]等の一連のアニオンタイプのものや、例えば[Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>等の中性タイプのもの等を好適に使用できる。これらの内、特に好ましいものは、[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]等である。該Ptクラスター錯体を前記ホスファントリル修飾シリカ上へ化学的に固定化する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、次の方法を採用できる。即ち、Ptクラスター錯体を不活性ガス気流下で該クラスター錯体を溶解し得る溶媒(例えばテトラヒドロ

ホスフィン等)に溶解した後、通常室温にてホスフィン修飾シリカに添加、攪拌、混合することにより、該錯体がホスフィン修飾シリカに固定化される。Ptクラスター錯体の添加量は、ホスフィン修飾シリカ中のホスフィンのモル量に対して等モル量以下とするのが好ましい。等モル量を越えて添加すると、Ptクラスター錯体がホスフィン部位以外の部分即ちシリカ上にも固定化され、Ptクラスターの構造が変化する場合があるからである。固定化の際の温度条件は、必要に応じて、100°C程度以下の比較的低い温度で加熱するとも可である。一般的に、金属クラスター錯体は熱的に不安定であるからである。Ptクラスター錯体固定化後は、溶媒を留去し、減圧下又は不活性ガス気流下で乾燥すれば目的とする固定化Ptクラスター錯体触媒を得ることができる。

【0021】Ptクラスター錯体の担持量は、下限は特に制限されないが、触媒活性を考慮すれば、Pt金属重量に換算して全触媒量に対して約0.03重量%以上であることが好ましい。一方、担持量の上限は、上述の通り使用したホスフィンのモル量に対してPtクラスター錯体の添加量を等モル量以下とするのが好ましいことから、Pt金属重量に換算して全触媒量に対して約4.0重量%以下であることが好ましい。

【0022】本発明の触媒の利用分野については、特に制限されるものではないが、Pt金属種の触媒作用を考慮すれば、水素化反応、特に選択的な水素化反応への応用が可能である。

【0023】本発明の触媒を用いた反応様式は、固分散式反応系・流通式反応系のいずれであっても良い。反応原料が気体であれば、そのまま反応に供すれば良いし、液体であればそのまま又は適当な溶媒で希釈して反応に供しても良い。また、原料が常温で固体であれば、適当な溶媒に溶解して反応に供することができます。

【0024】好適な反応条件は、原料化合物の物理的性質に依存し、一概に述べることはできないが、目的とする反応において、充分な反応速度が得られ且つ分解等の副反応が十分に抑制されるような反応温度・反応圧力で行なうことが好ましい。反応温度等の条件については、本発明触媒がその活性を失わない範囲であれば、制限されない。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら各例に限定されるものではない。尚、各例中、部及び%は、特記しない限り、すべて重量基準である。

#### 【0026】

##### 【実施例1】

###### 本発明触媒の調製

200°Cで4時間真空乾燥(1Torr以下)したシリカ粉末(日本エロジル工業(株)製、商品名エロジル-300、比表面積2.80cm<sup>2</sup>/g)5gを容積5.0mlのショーレン管に窒素ガス雰囲気下で秤りとり、これに[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>であるPtクラスター錯体1.44mgを溶解させた無水テトラヒドロフラン溶液2.0mlを窒素ガス雰囲気下に添加し、約3.0分間室温で攪拌した。その後、真空ポンプで無水テトラヒドロフランを室温で減圧留去し、更に該溶媒が完全に蒸発するまで室温にて減圧(1Torr以下)乾燥した。

【0027】次いで、130°Cまで約1時間で昇温し、最終的に130°Cで2時間、減圧下(1Torr以下)で真空加熱することにより、THP修飾シリカを得た。

#### 【0028】

このTHP修飾シリカは、[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>であるPtクラスター錯体1.44mgを溶解させた無水テトラヒドロフラン溶液約2.0mlを窒素ガス雰囲気下に添加し、約3.0分間室温で攪拌した。その後、真空ポンプで無水テトラヒドロフランを室温で減圧留去し、更に該溶媒が完全に蒸発するまで室温にて減圧(1Torr以下)乾燥した。

【0029】こうして調製したPtクラスター錯体-THP-SiO<sub>2</sub>触媒のFT-IRを真空下で測定したところ2.047cm<sup>-1</sup>及び1.842cm<sup>-1</sup>にてPt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>に特徴的なPt-C=Oの伸縮振動に基づく吸収が観測された。

【0030】このことは、Ptクラスター錯体の金属骨格がその立体構造を保持して選択的にTHP上に固定化され、シリカ上には殆ど存在していないことを示唆している。

#### 【0031】

##### 【比較例1】

###### 比較用触媒の調製

SiO<sub>2</sub>にTHPを固定化することなしに、[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]であるPtクラスター錯体を直接SiO<sub>2</sub>上に固定化した。即ち、200°Cで4時間真空乾燥(1Torr以下)したシリカ粉末(日本エロジル工業(株)製、商品名エロジル-300、比表面積2.80cm<sup>2</sup>/g)5gを容積5.0mlのショーレン管に窒素ガス雰囲気下で秤りとり、これに[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>]1.44mgを溶解させた無水テトラヒドロフラン溶液2.0mlを窒素ガス雰囲気下に添加し、約3.0分間室温で攪拌した。真空ポンプで無水テトラヒドロフランを室温で減圧留去し、更に該溶媒が完全に蒸発するまで室温にて減圧(1Torr以下)乾燥した。

【0032】こうして調製したPtクラスター錯体-SiO<sub>2</sub>触媒のFT-IRを真空下で測定したところ2.062cm<sup>-1</sup>及び1.844cm<sup>-1</sup>にてPt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>に特徴的なPt-C=Oの伸縮振動に基づく吸収が観測された。

#### 【0033】

IRスペクトルにおけるPt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>のPt-C=Oの伸縮振動に基づく吸収は、本来2.040cm<sup>-1</sup>に観測される(G.Lengoni等、J.Am.Chem.Soc., 98, 7227(1976))。従って、上記の如一大きい吸収位置がシフトしていることから、本比較例のSiO<sub>2</sub>

担体に直接固定した  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pt}(\text{CO})_2$  は  $\text{S}\text{I}\text{O}_2$  担体より何等かの影響を受け  $\text{Pt}$  クラスター錯体の状態が変化しているものと推測される。

## 【0034】

【実施例2】本発明触媒を水素重水素交換反応の触媒として使用し、その活性を調べた。

【0035】実施例1で調製した  $\text{Pt}$  クラスター錯体/ $\text{THP}/\text{S}\text{I}\text{O}_2$  触媒を窒素雰囲気下で 1.54 mg 秤量し、内容積 2.0 ml の閉鎖系回分式反応装置に入れた。その後、反応装置内の窒素ガスを真空排気によって除去し、引き続き  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  をそれぞれ 1.25 Torr ずつ反応装置に導入し、50°C にて反応させた。なお、装置内のガスはマグネチックスターラーにて十分に混合させた。反応開始後 6.0 分の段階で反応装置内のガスをマススペクトル分析装置に導入し分析したところ、質量数 3 即ち  $\text{HD}$  のピークが確認された。従って、実施例1で得た触媒は、水素重水素交換反応の触媒活性を有していることが確認された。こりことは、当該触媒が、水素化反応を触媒する可能性を示唆するものである。

## 【0036】

【実施例3】本発明触媒をエチレンの水素化反応の触媒として使用し、その活性を調べた。実施例1で調製した  $\text{Pt}$  クラスター錯体/ $\text{THP}/\text{S}\text{I}\text{O}_2$  触媒を窒素雰囲気下で 1.54 mg 秤量し、内容積 2.0 ml の閉鎖系回分式反応装置に入れた。その後、反応装置内の窒素ガスを真空排気によって除去し、引き続きエチレン 5.0 Torr と  $\text{H}_2$  7.5 Torr を反応装置に導入し、50°C にて反応させた。なお、装置内のガスはマグネチックスターラーにて十分に混合させた。装置内の反応ガスをマススペクトル分析装<sup>\*</sup> 30

\* 30 に導入し分析したところ、反応開始後 6.0 分の段階で、エタンの生成が認められ、最終的に反応時間 1.5 時間の段階で、エチレンの転化率 10.0%、エタンの選択率 1.0% となった。

【0037】こりことから、当該触媒が、オレフィンの水素化反応を触媒することが明らかとなった。

## 【0038】

【実施例4】本発明触媒を水性ガスシフト反応の触媒として使用し、その活性を調べた。

【0039】実施例1で調製した  $\text{Pt}$  クラスター錯体/ $\text{THP}/\text{S}\text{I}\text{O}_2$  触媒を窒素雰囲気下で 1.48 mg 秤量し、内容積 2.0 ml の閉鎖系回分式反応装置に入れた。その後、反応装置内の窒素ガスを真空排気によって除去し、引き続き  $\text{H}_2\text{O}$  を 2.8 Torr と  $\text{CO}$  を 5.0 Torr 反応装置に導入し、50°C にて反応させた。なお、装置内のガスはマグネチックスターラーにて十分に混合させた。反応開始後 6.5 分の段階で、反応装置内のガスをマススペクトル分析装置に導入し分析したところ、質量数 4.4 即ち  $\text{CO}_2$  のピーク及び質量数 2 即ち  $\text{H}_2$  のピークが確認された。こりことから、実施例1で得た触媒は、水性ガスシフト反応の触媒活性を有していることが明らかとなつた。

## 【0040】

【発明の効果】本発明によれば、ホスプロインを介して  $\text{Pt}$  クラスター錯体をシリカ担体上に化学的に固定化してなる固定化  $\text{Pt}$  クラスター錯体触媒及びその製造方法が提供される。得られる固定化  $\text{Pt}$  クラスター錯体触媒は、 $\text{Pt}$  クラスター錯体本来の構造ひいては高活性を保持したまま担体に化学的に固定化されているため、实用上重要な不均一系反応の触媒として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 07 C 9/06

識別記号 序内整理番号

8619-4H

F I

技術表示箇所